

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-003045

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/24  
H01M 8/12

(21)Application number : 03-178683

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 24.06.1991

(72)Inventor : KAWADA TATSUYA  
SAKAI NATSUKO  
YOKOGAWA HARUMI  
TOKIYA MASAYUKI

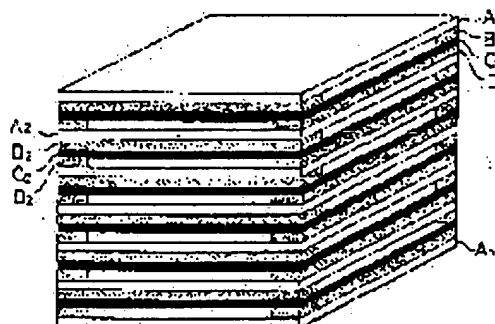
## (54) FLAT PLATE SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To form a module having less temperature gradient and voltage gradient by supplying a fuel discharged from a single cell unit or a cell stack to an adjacent unit or stack.

CONSTITUTION: A lanthanum chromite separator films A are stacked on both surfaces of a single cell C such that an anode film being stacked on one surface of a solid electrolyte film, a cathode film on the other surface and distributors B and D are provided between the film A and the cell C so as to form a single cell unit. A plurality of the units are combined so as to form a cell stack.

Discharged fuels from the unit or the stack are sequentially supplied to an adjacent unit or stack. In such a way, by turning a gas passage up in the stack, the gas concentration gradient, i.e., calorific value, between neighboring units is completed so that a module, the temperature gradient and the voltage gradient per unit area of which being small, can be formed with easy mass production.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1991

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.07.1995

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-3045

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/24	R 9062-4K		
	8/12	9062-4K		
	8/24	Z 9062-4K		

審査請求 有 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-178683

(22)出願日 平成3年(1991)6月24日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 川田 達也

茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術  
院化学技術研究所内

(72)発明者 酒井 夏子

茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術  
院化学技術研究所内

(72)発明者 横川 晴美

茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術  
院化学技術研究所内

(74)指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

最終頁に続く

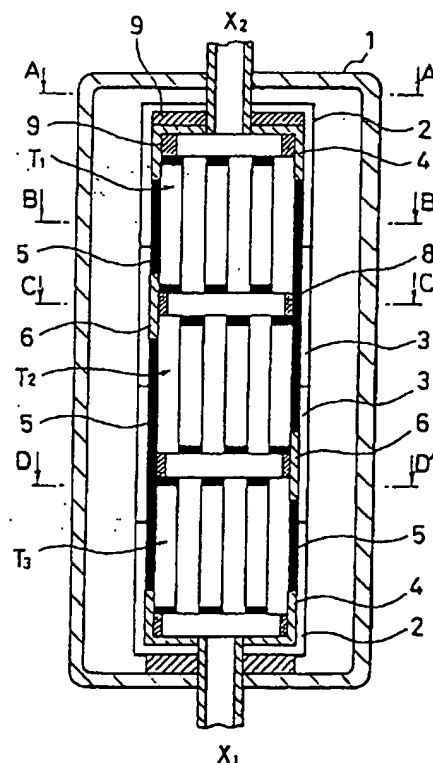
(54)【発明の名称】 平板型固体電解質型燃料電池

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 燃料消費率を落すことなく、単セル内の温度勾配と電圧を可及的に均等にした平板型固体電解質型燃料電池を提供する。

【構成】 固体電解質膜の一面に正極膜を、他面に負極膜を積層してなる単セルの該正極膜側および負極膜側にセパレータ膜を夫々積層し、該正極膜とセパレータ膜との間および該負極膜とセパレータ膜との間にディストリビュータを夫々設けてなる単セルユニットを複数個集合せしめてセルスタックを構成し、該単セルもしくはセルスタックから排出した燃料を隣接する単セルもしくはセルスタックに供給する。

【効果】 単位面積当たり、温度勾配と電圧勾配の少ないモジュールを構成することができ、大量生産が容易である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質膜の一面に正極膜を、他面に負極膜を積層してなる単セルの該正極膜側および負極膜側にセパレータ膜を夫々積層し、該正極膜とセパレータ膜との間および該負極膜とセパレータ膜との間にディストリビュータを夫々設けてなる単セルユニットを複数個集合せしめてセルスタックを構成し、該単セルもしくはセルスタックから排出した燃料を隣接する単セルもしくはセルスタックに供給するようにしたことを特徴とする平板型固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、平板型固体電解質型燃料電池に関するものである。

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は、第一世代の磷酸型燃料電池、第二世代の熔融炭酸塩型燃料電池より進んだ燃料電池と見なされており、第三世代燃料電池と位置付けられている。この固体電解質型燃料電池の中で、平板型固体電解質型燃料電池は、円筒型固体電解質型燃料電池より発電効率がよく、出力密度を上げることが出来るので、さらに進んだ燃料電池である。平板型固体電解質型燃料電池は、その形態において磷酸型燃料電池あるいは熔融炭酸塩型燃料電池と同様の構成をとる。すなわち、平板状の電解質膜の両面に正極膜と負極膜を積層した正極膜／電解質膜／負極膜の構成の単セルとセパレータ（インターコネクターあるいはバイポーラー板とも呼称される）とを交互に積層して構成される。セパレータと単セルの間には燃料ガスと空気を流すためと、単セル同士を電気的に接続するディストリビュータが挟まれる。このディストリビュータにはガスの流通を合理的に行うためにリブ付きの板あるいは波状の板がよく用いられており、電極部あるいは電極との接合部はガスがよく行き渡るように多孔質が用いられる。工業的には電解質膜としてはジルコニア、セパレータ膜としてはランタンクロマイトないし合金が用いられ、正極としてはランタンマンガナイトあるいはランタンコバルタイト、負極としてはニッケル－ジルコニアサーメット、ニッケル－セリアサーメット等が用いられる。ところで、平板型固体電解質型燃料電池にはいくつかの技術的困難が存在する。その一は電解質膜あるいはランタンクロマイトセパレータ膜の気密でかつ薄い平らな板であって十分に広い面積のものを作製することが困難であることである。このため支持体上に薄い膜を形成する事も検討されているが、電解質膜やセパレータ膜がセラミックスであることから、強度、良品率などを考慮すると工業的に可能な大きさは、磷酸型あるいは熔融炭酸塩型燃料電池に比べて、はるかに小さいであろうと予想されている。技術的困難のその二は小さな面積の電解質膜を積層した場合、固体電解質型燃料電池では単位面積当たり非常に大きな温度勾配が生じ、これに対応して熱応力が発生しセラミックス膜の破壊を招く可能性が増大する。また、単位面

積当たりの電圧の勾配も大きくなり発電効率低下の原因とも成りうる。次にこのことを具体的に説明する。一般に、燃料電池においては一つのディレンマが存在する。すなわち、投入燃料に対する発電効率を上げるためには燃料消費率を上げる必要があり、通常70～85%の燃料を消費し残余を廃ガスとする。しかるに、燃料電池の出力電圧は正負両極間のガス分圧比によって支配される。換言すれば、燃料の消費が進み燃料側の燃焼残ガス、水蒸気、二酸化炭素分圧が増加すれば電圧が下がり、また空気側の残ガス、窒素が増加すれば電圧が低下する。このことは、燃料電池の内部抵抗の増大と電池内温度の勾配を引き起こす。なぜならば、入り口における燃料ガスと酸素の分圧は高く、出口における分圧は低い訳であるから、単セル上において入り口の電圧は高く出口では低くなり、本来単セル面に直角方向に流れるべき電流が単セル面方向にも流れるからである。また、入り口の電圧が高く出口で低いことは、入り口の発電量が多く発熱量も多くなるために、大きな温度勾配が形成されることになる。これらの問題は燃料電池一般に存在する問題であるが、特に平板型固体電解質型燃料電池では深刻な問題となる。なぜなら、単セルの面積が小さいため単位長当たりの電位勾配が大きくなり発電効率が低下するのみならず、発熱による温度勾配も大きくなり、熱応力が増加し、セルの反りひいては破壊を招く可能性があるからである。ところで、電池内の温度勾配発生の大きな原因の第一は、入り口と出口におけるガス濃度差である。第二の原因は単セルの大きさであり、単位長当たりの濃度差が大きくなることである。第三は固体電解質型燃料電池の構成材料が比較的熱伝導性の低いセラミックスで構成されており、熱の除去がガスによる熱搬送に依拠していることにある。したがって、単セル単位面積当たりのガス濃度勾配を少なくし、かつ単位面積当たりのガス流量を増加することが一つの解決方法となる。しかし、これはある種のディレンマであって、通常のデザインの燃料電池にあって入り口と出口の濃度差を付けないことは、即ち燃料消費率を低下させることを意味し、発電効率の低下を招くことになる。

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の平板型固体電解質型燃料電池が有する欠点を解消し、燃料消費率を落とすことなく、単セル内の温度勾配と電圧を可及的に均等にし、発電に伴う不可逆損失を少なくして発電効率と出力密度が向上した平板型固体電解質型燃料電池を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明の平板型固体電解質型燃料電池（以下、燃料電池と略記することがある）は、固体電解質膜の一面に正極膜を、他面に負極膜を積層してなる単セルの該正極膜側および負極膜側にセパレータ膜を夫々積層し、該正極膜とセパレータ膜との間および該負極膜とセパレータ膜との間にディストリビュータを夫々設けてなる単セルユ

ニットを複数個集合せしめてセルスタックを構成し、該単セルもしくはセルスタックから排出した燃料を隣接する単セルもしくはセルスタックに供給するようにしたことを特徴とするものである。すなわち本発明の燃料電池は、以下に詳述するように、ガス流路をセルスタック内で折り返すことによって隣接する単セル間のガス濃度勾配、すなわち発熱量を相補的にすること、及び流路を長くする、すなわち長流路法を採用することによって単位面積当りのガス流量を増加し熱搬送量を上げて熱除去を有効に行うものである。あるいはセルスタックを複数個のブロックに分割し、個々のブロックにおける燃料消費率を低下させ、多量に残存する燃料を含む廃ガスを次のブロックに供給することによって入り口と出口のガス濃度差を少なくすることによっても達成される。この方法は燃料のみならず空気に対しても効果的であるが、通常空気は燃料に対して数倍供給することが可能であり、また行われており、したがって消費率を低くすることが出来るので、その効果はあるものの燃料に対するほどではなく、燃料にたいして行えば十分である。ここでセルスタックとは、セパレータ (A)、ディストリビュータ (B)、単セル (C) およびディストリビュータ (B) を A/B/C/B の順に積層してなる単セルユニットを複数個集合せしめた集合体である。単セルユニットは平板型なので、セルスタックには単セルユニットの平板面上に他の単セルユニットの平板面を順次積み重ねた形状のもの (以下、横積み型セルスタックと云う) と、セルスタックを複数個のセルブロックに分割し、このセルブロックの複数個を単セルユニットを立てた状態で順次積み重ねた形状のもの (以下、縦積み型セルスタックと云う) の2種類がある。まず本発明の原理を、図1に例示する横積み型セルスタックによって説明する。今、辺 a、b の長方形単セルを n 層積層したセルスタックを仮定する。単セルを積層順に T1、T2、・・・、Tn と番号付けする。供給する燃料もしくは空気量を nQ と仮定する。通常はこのガスは積層セルの入り口側 (x) より単セル T1、T2、・・・、Tn に均等に供給され、出口側 (y) より排出される。さて、nQ のガスを T1 に供給し、T1 の廃ガスを T2 に供給し、同様に次々に次の単セルに供給することにする。この場合、最終的なガス消費率を 80% に設定する。この様に仮定すれば、単位面積当たりのガス流量は、 $nQ/ab$  であり、ガス濃度勾配は一方向流であれば  $0.80Q/nb$  となる。すなわち、単位面積当たりのガス流量を増加してガス流による熱除去をより効果的にし、かつ単位面積当たりのガス濃度勾配をより均等化し電圧と発熱量を均等化できる。同様の効果は、単セルではなくセルを積層したスタックごとに行っても得られる。これに対してガス流路を長くしない場合には、図2に示すとおり、ガスは積層セルの入り口側 (x) より単セル T1、T2、・・・、Tn に均等に供給され、出口側 (y) より排出され

る。ガス消費率を 80% に設定すれば、入り口の燃料ガス濃度は 100% であり、出口での燃料ガス濃度は 20%、燃焼廃ガス濃度 80% となる。したがって、単セル面積当りのガス流量は  $Q/ab$  であり、ガス濃度勾配は  $0.80Q/b$  となる。さて、燃料電池におけるセル、スタックへのガス導入方式はいわゆる外部ガスマニフォールドと内部ガスマニフォールドに大別されるが、図1に示したようなガス流通方式を有する平板型固体電解質型燃料電池を実現するには内部外部いずれの方式でも可能なことは明らかである。また、図1の様な単セル毎に折り返す方式だけでなく、図1の T1、T2、・・・、Tn を単セルだけでなくセルスタックとして行うことも可能である。さらに、本発明者らは従来の燃料電池では不可能であった縦積み積層形式が平板型固体電解質型燃料電池では可能であることを見だし、本発明の特徴と固体電解質型燃料電池であることを活かしたスタック形式を検討し、実地に製作した。すなわち、従来の燐酸型や熔融炭酸塩型では電解質が液体であるため、電解質の漏れ、片寄りを防ぐためセルは水平にしか設置できない。しかし、固体電解質型燃料電池では電解質は固体であり、縦に置いても何等障害はない。縦に置くことによってむしろ、多数枚数のセルを積層したときの下部セルへの荷重を軽減できる利点が生じる。より具体的には、図3の様に図1における T1、T2、・・・、Tn をブロック化したセルスタックとすると、T1 のガス出口 (Y 側) に T2 の入口がくるようにブロックを横に並べてもよく、さらにこの様に接続した全体を縦に立ててもよい訳である。以下発明を実施例によってさらに詳しく説明する。

【実施例】図4は製作したセルスタックの模式図である。図5はその略記図である。図4において A はカルシウムをドーブしたランタンクロマイトセパレータ (以下 LCC と略記する) であり、B はイットリア安定化ジルコニア (以下 YSZ と略記する) および LCC の発泡体にストロンチウムをドーブしたランタンマンガンナイト (以下 LSM と略記する) を含浸上塗りした正極側ディストリビュータである。C は正極膜/電解質膜/負極膜よりなる単セルである。正極は LSM、負極はニッケルジルコニアサーメット (以下 NY と略記する)、電解質は YSZ を用いた。D は YSZ と LCC の発泡体に NY を含浸上塗りしたディストリビュータである。これらの構成材は次のようにして製作した。まず、セパレータは LCC の粉末を結合剤ポリビニルブチラール、可塑材ジブチルフタレート、分散剤魚油、消泡剤トリトン X、溶剤イソプロパノールおよびトルエンと混合しスラリーとし、スラリーをドクターブレード法によって製膜した。次に同じスラリーをポリウレタンフォーム発泡体膜に含浸し発泡体膜を形成した。このグリーン膜を発泡体膜/ドクターブレード膜/発泡体膜と重ね焼成した。電解質膜は YSZ 粉末からセパレータと同様にドクターブレー

ド膜と発泡体膜を製膜し、ドクターブレード膜／発泡体膜と重ねて焼成した。この様に作製したセパレータ複合膜の片側の発泡体膜にNYのスラリーを含浸上塗りし、電解質膜の発泡体膜のついていない側にNYのスラリーを負極電極として塗布した。NY含浸発泡体膜とNY電極面をあわせ、合わせ面にポリウレタンフォーム膜にNYを含浸した膜をはさみセパレータ／単セル複合膜を構成し、この複合膜を積層して焼成した。すなわち、構成はLCC発泡体膜／LCCセパレータ膜／NY-LCC発泡体膜／NY発泡体膜／NY電極／YSZ電解質膜／YSZ発泡体膜／LCC発泡体膜／LCCセパレータ膜／NY-LCC発泡体膜の用に繰り返され積層されている。焼成されたセルスタックは正極側にまだ正極材料LSMが塗布されていないので、LSMのスラリーをLCCとYSZ発泡体膜が合わさった部分に含浸して正極機能とディストリビュータとしての電導度を付与した。さらに、図4中にスタックの角に当たる部分は燃料と空気のクロスリークを防ぐために気密リールを施すのがよい。このためには、ここの複合膜を焼成する前にグリーン状態でYSZもしくはLCCのペーストを該当部分に塗布することが有効であり、さらに全体を一体化焼成するに当たって上塗りして気密性を高めることが効果的である。以上の様にして製作したセルスタックを図6-11に示す様に構成して、一つのセルスタックから流出したガスを次のセルスタックに供給することのできる燃料電池を構成した。図6および図7は縦断面図であり、図8、図9、図10および図11は横断面図である。1は格納容器、2、3は空気用ガスマニフォールド、4、5、6、7、8は燃料用ガスマニフォールドを構成する部品であり、9はシールを兼ねるスペーサである。2、3は空気導入排出穴Y1、Y2を図7、図8では上部に備えているが、下部あるいは上下どちらでも本質的に同じである。空気用ガスマニフォールド2、3は箱を形成し向かい合って設置される。図に示されるようにいくつかに分割して製作し、組み合わせても良い。燃料側ガスマニフォールドを構成する部品の内、2は上下に設置され、セルスタックの縦断面を包み込む用に箱型をしている。8はセルスタック同士の電氣的ショートを防ぐと共に気密シールを行うためのものである。8は上端下端では2でおおわれるが、中間ではコの字型をした7でさらにカバーされる。7、8とセルスタックの間に接合材をつめて気密シールを効果的にするためである。5は板状であって、ブスパーとしてセルスタックを電氣的に直列に接続する役割とスペーサの役割を果たす。また、6も板状であって、6と等価位置に設置されるジルコニアなどの絶縁体であって6と同様にスペーサの役割も果たす。9はスペーサであって、空気の供給側と排出側を分離する機能も果たす。燃料電池に取って、燃料と空気のクロスリークは効率を引下げ、場合によっては混合気による爆発の可能性もあるので極力避けるべきとされてい

る。本セルスタックを作製するに当たり、全体を一体化せずセルスタック以外の部分は箱型あるいは板を用いているので、部品の製作は容易であるかわりに気密性の問題が懸念される。しかし、燃料と空気のクロスリークは本実施例の場合余り問題にならない。この理由はスタック内部はセパレータによって空気側と燃料側に気密に分離されており、燃料側の外部は図6-11に示すように板または箱によって二重に包み込まれているからである。またさらに、空気が漏洩したとしても格納容器にたいしてであり、そこに燃料が漏洩しても操作温度が1000℃と高いために漏洩点で燃焼するから混合気による爆発の恐れはない。つまり、過度の漏洩を防げばよいから、気密性が不十分な場合シール材を上塗りすることで必要な気密性は果たせるわけである。これらのセルスタックをつなぎ合わせる箱型あるいは板状の部品は、熱膨張率の一致を果たすためにYSZで構成した。ただし、セルを直列に接続するためのブスパー、部品15のみは電導性を必要としているのでLCCで製作した。これらの部品は射出成形あるいはスリップキャスト法で製作することが普通であるが、本発明ではYSZの発泡体膜の両面にドクターブレード膜を張り、側面にはYSZのペーストを塗り厚い板を作製し、板状のまま、あるいは板を箱型に組み立て、接合面にはペーストを塗り一体化して焼成し作製した。(段落)燃料はX1より供給され、セルスタックの燃料側通路を次々に上昇することによって長いガス流路が提供される。スタックの空気側は図に示されているようにスタック製作の過程でX1側に対してシールされているので空気とのクロスリークは生じない。空気はY1より供給されセルスタックを図6では紙面に上下、図7では紙面に左右に流通する。

【発明の効果】以上のように、ひとつのセルもしくはブロックをなすスタックから排出された燃料を次のセルもしくはスタックに次々に供給することによって、大型のセルのみで構成されたスタックと同様に単位面積当たり、温度勾配と電圧勾配の少ないモジュールを構成することが出来る。このことにより、セラミックスでは困難とされる大面積セルの製作を避けることができ、不良品の少ない大量生産の可能な製造工程を構成できる。また、ガスマニフォールドを製作の容易な単純な形態かつ小型の部品に分割製作することも可能であり、大量生産が容易となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】長流路法によるセルスタックへの燃料供給法を示す本発明の原理図である。

【図2】セルスタックへの通常の燃料供給法を示す模式図である。

【図3】セルスタックの配列状況を示す説明図である。

【図4】外部ガスマニフォールド型セルスタックの模式図である。

【図5】外部ガスマニフォールド型セルスタックの略記

図である。

【図6】本発明燃料電池（縦積み型）のG-G' 縦断面図である。

【図7】本発明燃料電池（縦積み型）のF-F' 縦断面図である。

【図8】本発明燃料電池（縦積み型）のA-A' 横断面図である。

【図9】本発明燃料電池（縦積み型）のB-B' 横断面図である。

図である。

【図10】本発明燃料電池（縦積み型）のC-C' 横断面図である。

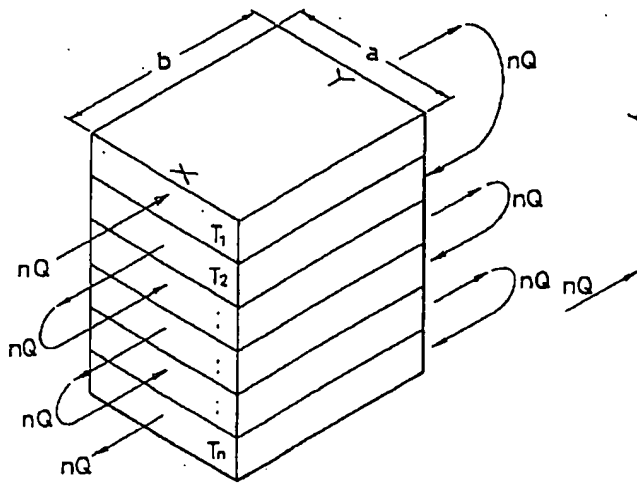
【図11】本発明燃料電池（縦積み型）のD-D' 横断面図である。

【符号の説明】

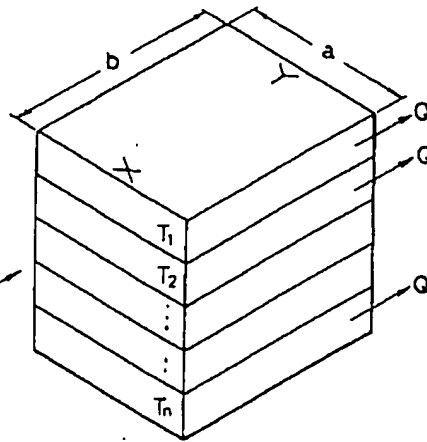
2, 3 空気用ガスマニフォールド

4, 5, 6, 7, 8 燃料用ガスマニフォールド

【図1】



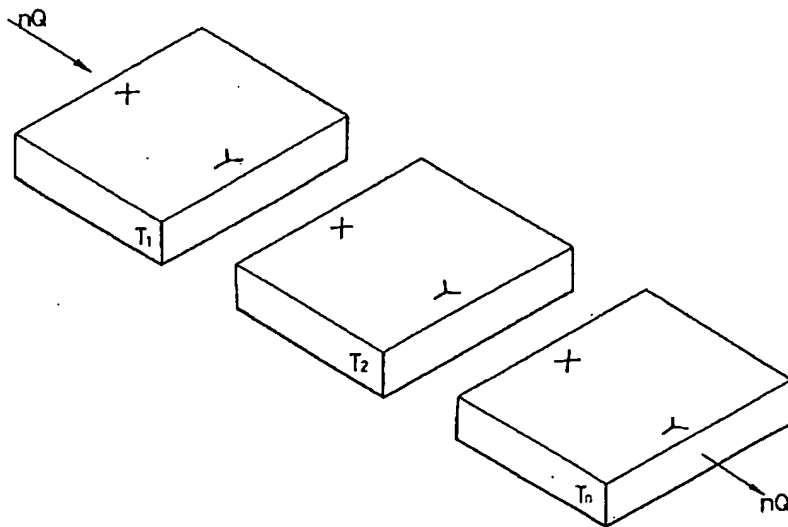
【図2】



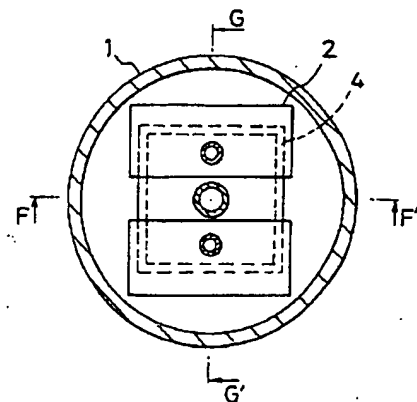
【図5】



【図3】

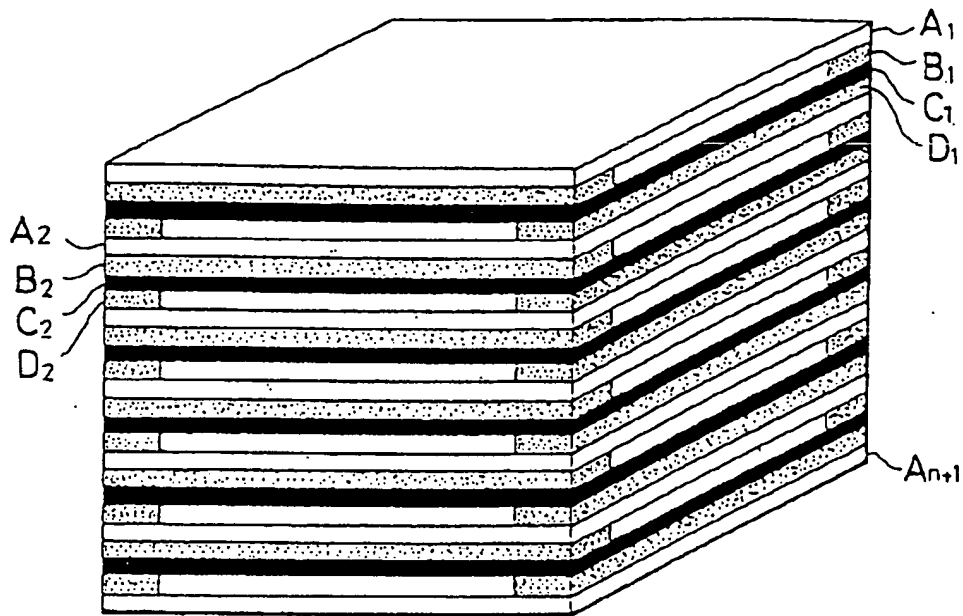


【図8】

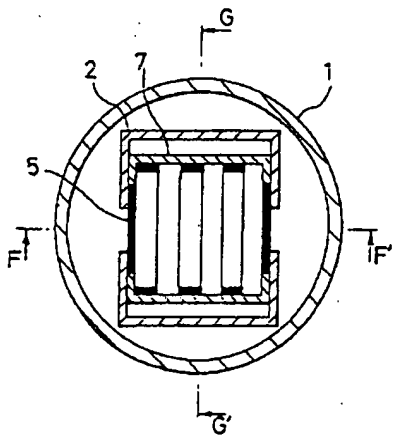


BEST AVAILABLE COPY

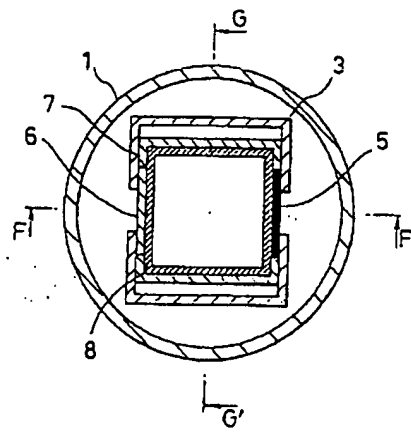
【図4】



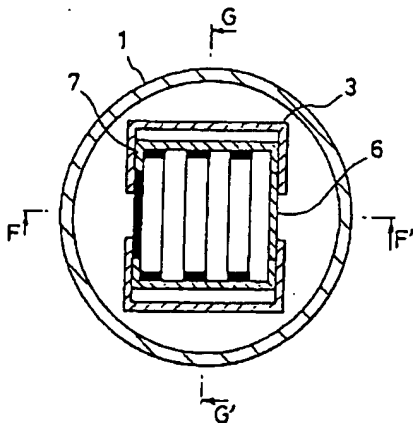
【図9】



【図10】



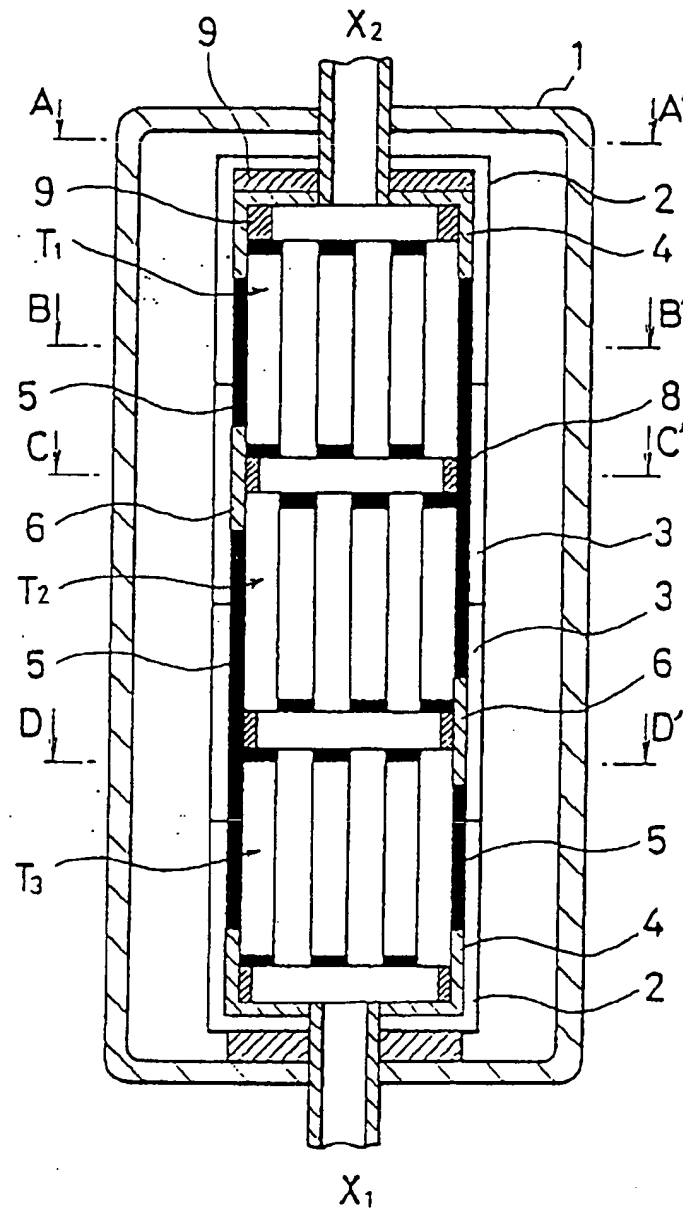
【図11】



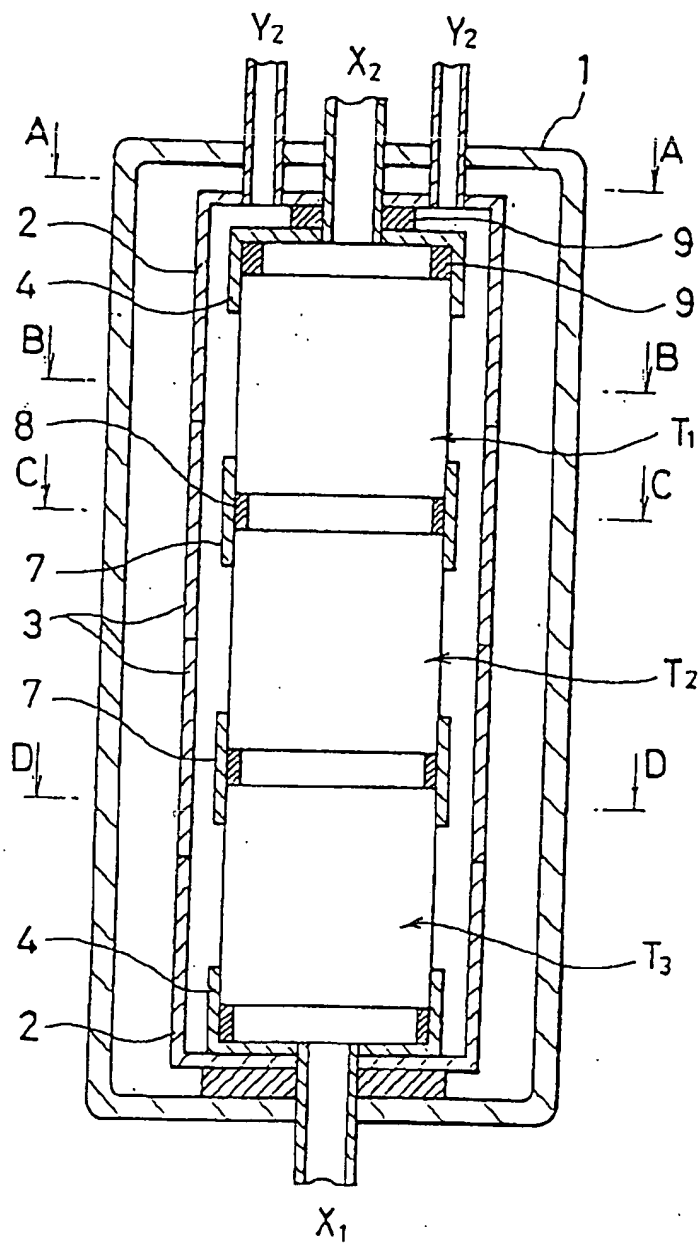


【図6】

BEST AVAILABLE COPY



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 土器屋 正之

茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術  
院化学技術研究所内